

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/019433 A1

(51) 国際特許分類: H01M 2/16, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010585

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-241905 2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002) JP
特願2003-67841 2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 聡 (NISHIKAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究セ

ンター内 Yamaguchi (JP). 本元 博行 (HONMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市 日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 大道 高弘 (DAIDO, Takahiro) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市 日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

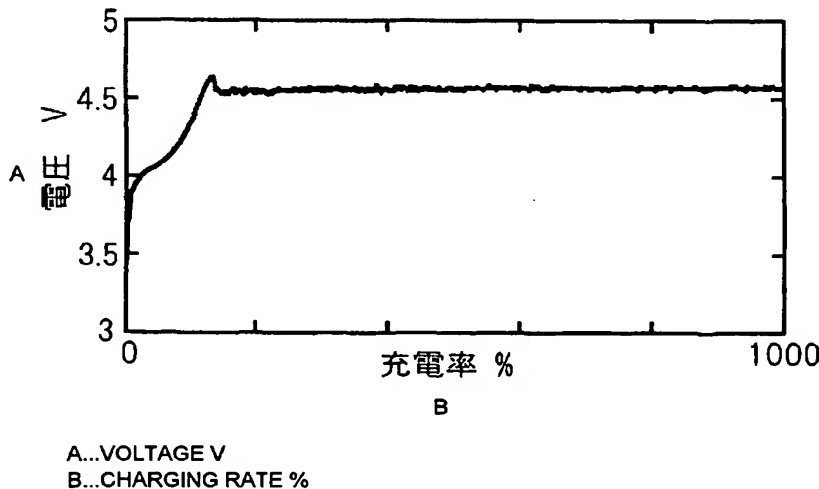
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND SEPARATOR USED THEREFOR

(54) 発明の名称: 非水系二次電池及びこれに用いるセパレータ



(57) Abstract: A non-aqueous secondary battery-use separator comprising a porous film enclosing a net-form support and consisting of organic polymer that swells in an electrolyte to hold it, wherein the net-form support has an average film thickness of 10-30 μm , METSUKU of 6-20 g/m^2 , a Gurley value of up to 10 sec/100cc, a MacMillan number (25°C) of up to 10, and MacMillan number \times film thickness (μm) of up to 200, the separator has an average film thickness of 10-35 μm , METSUKU of 10-25 g/m^2 , a Gurley value of up to 60 sec/100cc or between 60 sec/100 cc and 500 sec/100cc, and a specific relational expression is induced between an effective active material mass in the

battery system and the over-charge prevention function characteristic value of the separator from an electrochemical point of view to make battery characteristics compatible with safety.

[続葉有]

WO 2004/019433 A1



(57) 要約:

非水系二次電池用セパレータであって、網目状支持体を内包し、電解液に膨潤し該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、上記網目状支持体は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{g}/\text{m}^2$ 、ガーレ値 $10 \text{秒}/100 \text{cc}$ 以下、マクミラン数(25°C) 10 以下、マクミラン数 \times 膜厚(μm) 200 以下であり、セパレータは平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{g}/\text{m}^2$ 、ガーレ値 $60 \text{秒}/100 \text{cc}$ 以下または $60 \text{秒}/100 \text{cc}$ 超 $500 \text{秒}/100 \text{cc}$ であって、電池系内の有効活物質量とセパレータの過充電防止機能特性値の間に電気化学的観点から特定の関係式を導くことにより、電池諸特性と安全性を両立させるものである。

明 細 書

非水系二次電池及びこれに用いるセパレータ

技術分野

本発明はリチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池及びこれに用いるセパレータに関する。特に過充電時の安全性確保に関するものである。

背景技術

リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池は、他の二次電池に比べて高エネルギー密度を有するという特徴をもつ。この特徴は軽量化・小型化といった携帯電子機器の要求に合っており、そのため非水系二次電池は携帯電話、ノートパソコン等の携帯電子機器の電源として広く普及するようになっている。

現状の一般的な非水系二次電池は、正極活物質にコバルト酸リチウムを用い、負極活物質に炭素材料を用いているが、この非水系二次電池の更なる高性能化を目的にした研究開発が活発に行われている。

高性能化の1つの観点は更なる高エネルギー密度化である。1つのアプローチとして、正極活物質としてコバルト酸リチウムに替えてニッケル酸リチウム系を用いるという検討がなされている。また、負極では、炭素材料に替わる活物質としてケイ素系化合物、スズ系化合物、窒化物系が注目され、検討されている。負極では、従来の考え方であるリチウムのドーブ・脱ドーブに由来する容量成分に加え、リチウムの析出、溶解に由来する容量成分をも活用する技術もW O 0 1 / 2 2 5 1 9 号公報等に提案されている。この高エネル

ギー密度化の最大の課題は安全性確保との両立であり、特に過充電時の安全性確保が困難であるのが現状である。

また、高性能化でのもう1つの観点は、安全性の向上である。安全性向上に関してはさまざまな技術が提案されているが、1つのアプローチとして正極活物質にマンガン酸リチウムを用いるという検討がなされている。マンガン酸リチウムは脱酸素による分解時の発熱がコバルト酸リチウム等に比べ小さく、安全性確保に関しては有利な正極材料である。ただし、正極活物質中に含有されているリチウムを充放電にほとんど使ってしまうため、満充電時に正極活物質が蓄えているリチウム量が少なく、W O O 1 / 6 7 5 3 6 号公報に記載されている技術による過充電時の安全性確保には不利な材料であり、過充電時の安全性確保が課題の1つとなっている。

現状の非水系二次電池にはシャットダウン機能を有するポリオレフィン微多孔膜がセパレータとして用いられている。シャットダウン機能は、外部短絡などの非水系二次電池の比較的マイルドな安全性試験に対しては有効に働くこともあり、非水系二次電池の安全性確保に寄与している面もある。しかし、過充電時の安全性確保においては必ずしも有効ではない。

現状の非水系二次電池において、過充電に対する安全性確保は、保護回路が担っている。保護回路のような電子回路は、壊れることが想定され、本質的に安全とは言い難く、これが非水系二次電池の高性能化において1つの障害となっているのが現状である。

本発明者らは、W O O 1 / 6 7 5 3 6 号公報において新たな過充電防止機能とこれを実現するためのセパレータを提案している。これは、過充電時に負極表面に析出する金属リチウム種を用いて過充電を防止するものである。類似の発明が特開 2 0 0 2 - 4 2 8 6 7 号公報にも記載されている。

本発明者らが見出した、前記W O O 1 / 6 7 5 3 6 号公報に記載の過充電防止機能は、非水系二次電池の過充電時の安全性を格段に高めるものであり、この機能を用いることで保護回路への依存度を格段に低下させることができる。しかし、前述した非水系二次電池の高性能化の流れの中で単純に本発明者らが見出したこの過充電防止機能を適用することは困難となってきた。

正極にコバルト酸リチウムを用いた現状の非水系二次電池では、充放電にコバルト酸リチウムの含有するリチウムのうち約半分を用いるために、満充電時にも約半分のリチウムがコバルト酸リチウム中に残っている。過充電時にはこのリチウムが放出されて負極表面に析出し、W O O 1 / 6 7 5 3 6 号公報に記載の過充電防止機能はこの析出する金属リチウム種を用いて過充電を防止することを原理とする。そのため、過充電防止機能を実現するためには金属リチウム種が適当な量析出する必要がある。

新たに正極として提案されているニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムでは、含有するリチウム中で充放電に使えるリチウム量の割合はコバルト酸に比べ多く、そのため過充電防止機能発現に使うことが可能な満充電時に正極中に残っているリチウム量の割合は少なくなる。故に、コバルト酸リチウムを正極に用いた場合に比べ、ニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムを用いた場合は過充電防止機能を有効に活用することが困難であった。

また、W O O 1 / 2 2 5 1 9 号公報に記載のような、負極がリチウムのドーブ・脱ドーブに由来する容量成分に加え、リチウムの析出、溶解に由来する容量成分も充放電に活用する非水系電池の場合では、過充電防止機能を活用しようとするとは別の課題が生じる。過充電防止機能は負極に析出する金属リチウムを用いて過充電を防止することを原理とするので、このような電池では満充電前に過充電

防止機能が発現してしまい、設定通りに充電ができないという現象（以下、充電不良現象）が起こってしまう。

特開 2002-42867 号公報では、WO 01/22519 号公報記載の電池への過充電防止機能の適用を開示している。しかし、特開 2002-42867 号公報に開示されているセパレータはポリフッ化ビニリデン（PVdF）を保持した不織布であり、ポリフッ化ビニリデン層は多孔構造でなく、緻密化された構造となっている。このようなセパレータでは十分なレート特性を得ることは困難であり、実用的なものではない。レート特性は薄膜化することにより改善されるが、PVdF 層自体には十分なイオン伝導性がないため、不織布による電流集中効果が大きくなり、今度は充電不良現象が顕著となるという課題がある。故に、このような構成のセパレータでは、実用的なレート特性、過充電防止機能、充電不良現象回避を両立させることは非常に困難である。

発明の開示

そこで、本発明は、正極にニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムを用いるという電池や負極がリチウムの析出、溶解に由来する容量成分も充放電に活用するという電池等の非水系二次電池が高性能化される中においても有効に過充電防止機能が活用できる構成を提供することを目的とする。

本発明は、上記目的を達成するため、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質とする負極を用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする正極を用い、非水系電解液を電解液として用いる非水系二次電池であって、

（１）セパレータが網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、

(2) 該網目状支持体は、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $60 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算した値を $Q_p \text{ (mA h/mg)}$ 、正極活物質中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を $Q_{pr} \text{ (mA h/mg)}$ 、負極活物質中にドーブ可能なリチウム量を電気量換算した値を $Q_n \text{ (mA h/mg)}$ 、セパレータの過充電防止機能特性値を $q_m \text{ (mA h/cm}^2\text{)}$ とし、正極活物質重量を $W_p \text{ (mg/cm}^2\text{)}$ 、負極活物質重量を $W_n \text{ (mg/cm}^2\text{)}$ としたときに、下記式 I

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p \quad \text{I}$$

の関係を満たす電池を提供する。

本発明は、また、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質として負極に用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として正極に用い、非水系電解液を電解液として用いる非水系二次電池であって、

(1) セパレータが網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、

(2) 該網目状支持体は、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $60 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 超 $500 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算した値を $Q_p (\text{mAh/mg})$ 、正極活物質中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を $Q_{pr} (\text{mAh/mg})$ 、負極活物質中にドーブ可能なリチウム量を電気量換算した値を $Q_n (\text{mAh/mg})$ 、セパレータの過充電防止機能特性値を $q_m (\text{mAh/cm}^2)$ とし、正極活物質重量を $W_p (\text{mg/cm}^2)$ 、負極活物質重量を $W_n (\text{mg/cm}^2)$ としたときに、下記式 I

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p \quad \text{I}$$

の関係を満たす電池を提供する。

また、本発明は、網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、該網目状支持体は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、該多孔膜は平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $60 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 超 $500 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下である電池用セパレータを提供する。

すなわち、本発明は、例えば、以下の事項からなる。

1. リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質とする負極を用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする正極を用い、非水系電解液を電解液として用いる非水系二次電池であって、

(1) セパレータが網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤

し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、

(2) 該網目状支持体は、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $10 \text{ 秒/} 100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $60 \text{ 秒/} 100 \text{ cc}$ 以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算した値を Q_p (mAh/mg)、正極活物質中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を Q_{pr} (mAh/mg)、負極活物質中にドーブ可能なリチウム量を電気量換算した値を Q_n (mAh/mg)、セパレータの過充電防止機能特性値を q_m (mAh/cm^2) とし、正極活物質重量を W_p (mg/cm^2)、負極活物質重量を W_n (mg/cm^2) としたときに、下記式 I

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p \quad \text{I}$$

の関係を満たす電池。

2. $Q_{pr} W_p / Q_n W_n = 0.7 \sim 1.05$ である、上記 1 に記載の電池。

3. 該正極活物質が LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、M はコバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、鉄、チタン、バナジウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素であり、M の原子比組成の $1/3$ 以上はコバルトまたはニッケルである、上記 1 に記載の電池。

4. 該正極活物質が LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、M はマンガン、マグネシウム、ニッケル、コバル

ト、クロム、銅、鉄、ホウ素から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、Mの原子比組成の1/3以上はマンガンである、上記1に記載の電池。

5. 該正極活物質がニッケル酸リチウム (LiNiO_2) である、上記1に記載の電池。

6. 該正極活物質がマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) である、上記1に記載の電池。

7. 該正極活物質がマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) とニッケル酸リチウム (LiNiO_2) からなる、上記1に記載の電池。

8. 該網目状支持体が不織布である、上記1に記載の電池。

9. 該不織布を構成する繊維が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド及びポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子重合体からなる、上記8に記載の電池。

10. 該網目状支持体がクロスである、上記1に記載の電池。

11. 該網目状支持体がガラスクロスである、上記10に記載の電池。

12. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.5 \text{ mAh/cm}^2$ の範囲にある、上記1～11のいずれかに記載の電池。

13. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.0 \text{ mAh/cm}^2$ の範囲にある、上記12に記載の電池。

14. リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質として負極に用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として正極に用い、非水系電解液を電解液として用いる非水系二次電池であって、

(1) セパレータが網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、

(2) 該網目状支持体は、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $60 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 超 $500 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算した値を Q_p (mAh/mg)、正極活物質中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を Q_{pr} (mAh/mg)、負極活物質中にドーブ可能なりチウム量を電気量換算した値を Q_n (mAh/mg)、セパレータの過充電防止機能特性値を q_m (mAh/cm^2) とし、正極活物質重量を W_p (mg/cm^2)、負極活物質重量を W_n (mg/cm^2) としたときに、下記式 I

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p \quad \text{I}$$

の関係を満たす電池。

15. $Q_{pr} W_p / Q_n W_n = 1.05 \sim 4.0$ である、上記 14 に記載の電池。

16. 該正極活物質が LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mはコバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、鉄、チタン、バナジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、Mの原子比組成の $1/3$ 以上はコバルトまたはニッケルである、上記 14 に記載の電池。

17. 該正極活物質が LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移

金属酸化物であり、Mはマンガン、マグネシウム、ニッケル、コバルト、クロム、銅、鉄、ホウ素から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、Mの原子比組成の1/3以上はマンガンである、上記14に記載の電池。

18. 該正極活物質がニッケル酸リチウム (LiNiO_2) である、上記14に記載の電池。

19. 該正極活物質がマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) である、上記14に記載の電池。

20. 該正極活物質がマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) とニッケル酸リチウム (LiNiO_2) からなる、上記14に記載の電池。

21. 該網目状支持体が不織布である、上記14に記載の電池。

22. 該不織布を構成する繊維が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド及びポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子重合体からなる、上記21に記載の電池。

23. 該網目状支持体がクロスである、上記14に記載の電池。

24. 該網目状支持体がガラスクロスである、上記23に記載の電池。

25. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $1.0 \sim 5.0 \text{ mAh/cm}^2$ の範囲にある、上記14～24のいずれかに記載の電池。

26. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $1.5 \sim 3.0 \text{ mAh/cm}^2$ の範囲にある、上記25に記載の電池。

27. 網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、該網目状支持体は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I

S P 8 1 1 7) 1 0 秒 / 1 0 0 c c 以下、2 5 °C におけるマクミラン数 1 0 以下、マクミラン数 × 平均膜厚 2 0 0 μ m 以下であり、該多孔膜は平均膜厚 1 0 ~ 3 5 μ m、目付 1 0 ~ 2 5 g / m²、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) 6 0 秒 / 1 0 0 c c 超 5 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以下である電池用セパレータ。

2 8 . 該網目状支持体が不織布である、上記 2 7 に記載のセパレータ。

2 9 . 該不織布を構成する繊維が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド及びポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の高分子重合体からなる、上記 2 8 に記載のセパレータ。

3 0 . 該網目状支持体がクロスである、上記 2 7 に記載のセパレータ。

3 1 . 該網目状支持体がガラスクロスである、上記 3 0 に記載のセパレータ。

3 2 . 該有機高分子が、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、P V d F 共重合体または P V d F を主成分としたものである、上記 2 7 に記載のセパレータ。

図面の簡単な説明

図 1 は、評価 2 において◎となる過充電時電圧変化の参考図である。

図 2 は、評価 2 において○となる過充電時電圧変化の参考図である。

図 3 は、評価 2 において×となる過充電時電圧変化の参考図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

非水系二次電池 1

本発明の第 1 の形態に係る非水系二次電池に用いるセパレータは、網目状支持体を内包し、電解液に膨潤し、これを保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、該網目状支持体は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付け $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、平均膜厚 \times マクミラン数 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、該セパレータは平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付け $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $60 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下である。このようなセパレータは W O 0 1 / 6 7 5 3 6 号公報に記載されているような過充電防止機能を有する。

この過充電防止機能を発現させるのに重要な要素はセパレータのモロホロジーであり、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) が指標になり、これが $60 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは $30 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下である。このようなガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) を実現するためには、網目状支持体として平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付け $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下のものを用いることが好ましく、セパレータは平均膜厚 $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付け $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

また、セパレータの平均膜厚は電池のエネルギー密度的に考えたとき薄い方がよく、このような観点からも $35 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、そのためには網目状支持体の平均膜厚は $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、短絡を防止するという観点からセパレータが薄すぎるのは好ましくなく、 $11 \mu\text{m}$ 以上が好適であり、そのために網目状支持

体の平均膜厚は $10\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

十分な電池特性を得るという観点から、セパレータには十分なイオン透過性も必要である。このような観点から、網目状支持体のマクミラン数は 10 以下であり、マクミラン数 \times 平均膜厚は $200\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。マクミラン数はイオン伝導性の指標であり、該網目状支持体に電解液を含浸させたときのイオン伝導度で電解液のイオン伝導度を割ることで求められる。

該網目状支持体としては不織布やクロス（織物）が好適な形態として挙げられ、これを構成する繊維の平均繊維径は $10\ \mu\text{m}$ 以下が好適であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好適である。また、過充電防止機能はセパレータのモロホロジーに由来し、それを構成する材質には基本的には依存しないので、これを構成する材料は特に限定されない。

ただし、該網目状支持体の不織布の場合、薄膜化や物性、耐久性の観点から、これを構成する材料はポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系材料、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド等を挙げることができ、これらを混合して用いてもよい。特に、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートとポリオレフィン系材料の混合が好適である。

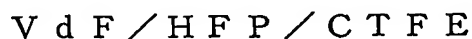
該不織布は公知の方法により製造可能である。例えば、乾式法、スパンボンド法、ウォーターニードル法、スパンレース法、湿式抄造法、メルトブロー法等を挙げることができる。特に、均一で薄い不織布を得やすい湿式抄造法によるのが好適である。

また、該網目状支持体がクロス（織物）の場合、薄膜化の観点からガラスクロスを用いるのが好適である。特に、開織処理を施した

ガラスクロスが好適である。ガラスクロスの開繊処理の方法としては超音波処理等の公知の方法が好適に用いられる。

前記不織布に比べ、ガラスクロスを用いた場合は機械物性の高いセパレータが得られ、ハンドリング性の観点から好ましい。電池エレメントを捲回し、これを扁平型に成形したような電池（例えば、角型電池）に適用する場合は、突刺強度が高く、圧縮にも強いことからガラスクロスを用いることが特に好適である。また、熱的寸法安定性も高く、電池が高温に曝されても正負極の接触による内部短絡を防止することができ、安全性の観点からも好適である。さらに、ガラスクロスは化学的安定性も高く、耐久性の観点でも好適である。

本発明に用いる、電解液に膨潤し、これを保持する有機高分子は、限定されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、P V d F 共重合体、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリエチレンオキサイド（P E O）、ポリメチルメタクリレート（P M M A）等を挙げることができ、これらを混合して用いることも可能である。これらの中でも、特に、P V d F を主体とした有機高分子が製膜性、耐酸化還元性の観点から好適である。P V d F を主体とした有機高分子としては、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、パーフルオロメチルビニルエーテル（P F M V）等の共重合体を挙げることができる。該共重合体の分子量としては重量平均分子量（M w）で100,000～1,000,000が好適である。共重合組成としては



$$\text{H F P} = 2 \sim 8 \text{ 重量\%}$$

$$\text{C T F E} = 1 \sim 6 \text{ 重量\%}$$

が耐熱性や電極との接着性の観点から特に好適である。

該セパレータの製造法は特に限定されないが、例えば、該有機高分子を有機溶剤に溶解したドーブを不織布に含浸させ、これを凝固浴（ドーブの溶剤と水の混合液）に浸し、水洗乾燥するといった湿式製膜法により製造することが可能である。このとき、ドーブ中にポリマーに対して貧溶媒に相当する相分離剤を加えたり、凝固浴の組成を調整することで、セパレータの有機高分子層のモロロジーをコントロールすることが可能である。また、両面から同じ速度で凝固が起こるように、両面が凝固浴と接するように凝固浴に入れることでセパレータのモロロジー制御を容易にすることが可能である。

ただし、上記のようなセパレータを用いただけでは確実に過充電防止機能は得られない。WO 01 / 6 7 5 3 6 号公報に記載された過充電防止機能は過充電時に負極表面に析出するリチウム種を介して発現されるものであるから、同公報に記載されているように正極中に含まれる総リチウム量が負極中へドーブ可能なリチウム量より多くないと原理的に発現しないのであるが、この機能を発現させるためには負極と正極の間に一定のリチウム量が必要であり、このリチウム量をも踏まえてこの機能を有する電池を設計していく必要がある。すなわち、電気量換算した正極活物質中に含まれる総リチウム量を Q_p (mA h / mg)、正極活物質中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を Q_{pr} (mA h / mg)、電気量換算した負極活物質中にドーブ可能なリチウム量を Q_n (mA h / mg)、セパレータの過充電防止機能特性値を q_m (mA h / cm²) とし、正極活物質重量を W_p (mg / cm²)、負極活物質重量を W_n (mg / cm²) で表した時に、下記式 I

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p \quad I$$

の関係を満たすように各量を調整することにより、過充電防止機能が確実に発現する。

本発明の非水系二次電池においては、正極、負極の容量バランス及びセパレータ設計が重要であり、上記の式 I を満たすように非水系二次電池を設計することで、過充電防止機能が有効に働き、充電不良現象がないセルを得ることができる。加えて、サイクル特性を考慮すると、 $Q_{pr}W_p \leq Q_nW_n$ を満たす方がより好ましい。また、 $q_m + Q_nW_n \leq Q_pW_p$ を満たす方がより好ましい。というのは、この条件を満たす場合には確実に過充電防止機能が機能しており、電池電圧は 5 V 以上にはならず、電解液の分解も劇的に防止でき、過充電したセルを再び使用することも可能である。それに対し、 $Q_pW_p < q_m + Q_nW_n < 1.3 Q_pW_p$ の領域では過充電防止機能の効果が十分でなく、電解液分解反応も同時進行するが、有意に電解液分解反応を抑制するので、過充電時の安全性確保には効果がある。しかし、 $q_m + Q_nW_n$ が $1.3 Q_pW_p$ より大きくなると、過充電防止機能の効果はほとんど現れない。

上記 Q_p は、正極を作用極とし、リチウム金属を対極及び参照極とした電気化学セルの充放電測定及び正極活物質組成分析からの計算により求められる。ただし、計算で求める場合には、 Q_p は正極中に含まれるリチウム量のうち電極反応（電子移動反応）を伴って正極から脱離可能な総リチウム量を示しているので、エレクトロソースリミットキャパシティーについても考慮しなければならない。例えば、マンガン酸リチウムは Mn^{3+}/Mn^{4+} のレドックスを駆動力としてリチウムイオンを放出するので、 $Li_{1.135}Mn_{1.875}O_4$ の Q_p は 9.6×10^{-2} (mAh/mg) となる。

Q_{pr} は、正極を作用極とし、リチウム金属を対極及び参照極とした電気化学セルの充放電測定より求めることができる。この測定

では充電終止電圧を本発明の非水系二次電池の設定充電終止電圧より 0.05 V 高い電圧とし、この電圧までの定電流、定電圧充電での初回充電容量から Q_{pr} を求めることができる。すなわち、測定に用いた正極中の正極活物質（リチウム含有遷移金属酸化物）の重量を予め測定しておき、得られた初回充電容量を活物質重量で割ることで、 Q_{pr} が求められる。この際、充電電流密度は低い方が好ましく、本発明では 1 mA/cm^2 以下で測定するものとする。

Q_n は、負極を作用極とし、リチウム金属を対極及び参照極とした電気化学セルの充放電測定より求めることができる。このときの条件は 0 V カットオフの定電流充電とし、この測定で得られた初回充電容量から Q_n を求めることができる。すなわち、測定に用いた負極中の負極活物質（リチウムのドーブ・脱ドーブ可能な材料）の重量を予め測定しておき、得られた初回充電容量を活物質重量で割ることで、 Q_{pr} が求められる。この際、充電電流密度は 0.1 mA/cm^2 とする。

上記の電気化学セルにおいて、電解液は通常のリチウムイオン二次電池に用いる非水電解液を用いればよい。

W_p 、 W_n は正極及び負極からバインダーや導電助剤、集電体を分離して重量を測定する方法や電極の組成を分析する方法で求めることができる。

セパレータの過充電防止機能特性値である q_m は、過充電防止機能を発現させるのに必要な負極正極間に存在するリチウム種の量であり、セパレータの特性値である。この q_m は以下のように測定される。 q_m は正極／セパレータ／銅箔と積層し、電解液にリチウムイオン二次電池に用いる非水電解液を用いた電気化学セル（例えば、コイン型セルを用いる）により測定できる。このセルにおいて積層する金属箔は必ずしも銅箔でなくでもよく、リチウム析出の酸化

還元電位においても安定でリチウムが内部に挿入しない金属（例えば、S U S 等）の箔であれば用いることができる。銅箔にリチウム金属が析出するようにセルに電流を流し、電圧降下または電圧振動、電圧上昇の停止が起こる電気量を測定し、電極面積で割ることで、 q_m を求めることができる。測定の際の電流密度は実際に採用する充電電流密度であることが好ましく、概ね $2 \sim 4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ が好適である。また、測定時の電圧のサンプリングタイムは 30 秒以下が好ましい。

本発明の非水系二次電池においては、前述のセパレータを用い、上記の式 I を満たすように設計することが重要であるので、正極活物質は公知のリチウム含有遷移金属酸化物であれば用いることが可能である。すなわち、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等を用いることができる。当然、上記の概念を逸脱しない範囲でコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムの異種元素置換体を用いることも可能である。異種元素置換体としては、 LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物において、M の組成の $1/3$ 以上はコバルトまたはニッケルであるものや、 LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物において、M の組成は $1/3$ 以上はマンガンであるものが挙げられる。すなわち、 $\text{Li}(\text{M}_{1x_1} \text{M}_{2x_2} \text{M}_{3x_3} \cdots) \text{O}_2$ ($\text{M}_1 = \text{Co}$ または Ni 、 M_2 、 M_3 、 \cdots はその他の元素) のとき、 $x_1 + x_2 + x_3 \cdots = 1$ で $x_1 > 1/3$ であり、異種元素 (M_2 、 M_3 、 \cdots) としてはマンガン、アルミニウム、鉄、チタン、バナジウムを挙げることができる。ここで、 $\text{M}_1 = \text{Ni}$ の場合は異種元素としてコバルトが、 $\text{M}_1 = \text{Co}$ とした場合は異種元素としてニッケルも加えられる。 $\text{Li}(\text{M}_{1x_1} \text{M}_{2x_2} \text{M}_{3x_3} \cdots)_2 \text{O}_4$ ($\text{M}_1 = \text{Mn}$ 、 M_2 、 M_3 、 \cdots はその他の元素) のとき、 $x_1 + x_2 + x_3 \cdots = 1$ で $x_1 > 1/3$

3であり、異種元素 (M_2 、 M_3 ...) としてはマグネシウム、コバルト、ニッケル、クロム、銅、鉄、ホウ素を挙げることができる。

特に、本発明の非水系二次電池は、正極活物質がマンガン酸リチウム及びニッケル酸リチウムるとき特に多大の効果を発揮する。また、これらを混合して用いてもよい。ここで、ニッケル酸リチウムは $LiNiO_2$ で表され、マンガン酸リチウムは $LiMn_2O_4$ で表される一般的なものである。ただし、前述のように、一部異種元素で置換されているものも本発明の概念を逸脱しない範囲で含むものとする。

本発明の非水系二次電池の構成がマンガン酸リチウムやニッケル酸リチウムを正極活物質に用いたときに特に多大の効果を発揮するのは以下の理由による。すなわち、現状では正極がコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、負極が黒鉛系材料であり、充電電圧 4.2 V 使用のリチウムイオン二次電池系が一般的になっている。このときコバルト酸リチウムの Q_p は 0.278 mAh/mg であり、 Q_{pr} が 0.16 mAh/mg 程度であるので、その差 $Q_p - Q_{pr} = 0.118 \text{ mAh/mg}$ である。それに対し、同様な条件での $Q_p - Q_{pr}$ はマンガン酸リチウム ($LiMn_2O_4$) で 0.028 mAh/mg 、ニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$) で 0.074 mAh/mg となる。 $Q_p - Q_{pr}$ が大きい方が前記式 I を容易に成立させるということは自明である。このため、コバルト酸リチウムを正極活物質に用いた場合、現状の電池設計でセパレータに WO 01/67536 のセパレータを単に用いるだけで過充電防止機能を得ることができた。しかし、ニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムの場合は $Q_p - Q_{pr}$ が小さいため、コバルト酸リチウムの場合と異なり、前記式 I を満たすように電極及びセパレータを選ぶ必要がある。

現状のセパレータにポリオレフィン微多孔膜を用いたりリチウムイオン二次電池にはこのような過充電防止機能がないため、負極表面にリチウム種が析出することは好ましくなく、極力リチウム種の析出を避けるために $Q_n W_n$ が $Q_p r W_p$ に比べて若干大きめに設計されているのが一般的である。このことも、さらに過充電防止機能には好ましいことではなく、 $Q_p - Q_p r$ が大きいコバルト酸リチウムの場合には問題にならなかったが、 $Q_p - Q_p r$ が小さいマンガン酸リチウムやニッケル酸リチウムを正極活物質に用いる場合には過充電防止機能が有効に発現しない要因となっている。

ニッケル酸リチウムの場合は、比較的 $Q_p - Q_p r$ が大きいので容易に設計可能であるが、マンガン酸リチウムはこの値が非常に小さいため設計の自由度が減る。このような場合にニッケル酸リチウムを混合することは効果的である。

また、前記式 I を満たすように $Q_p - Q_p r$ が大きいコバルト酸リチウムを添加することも効果的であり、本発明の概念を逸脱するものではない。

さらに、設定充電電圧の低いセル設計も $Q_p - Q_p r$ を大きくするという観点では 1 つの手段である。具体的には現在一般的な 4.2 V 充電仕様を 4.1 V 充電仕様にするだけでもかなり $Q_p - Q_p r$ を大きくすることができる。また、このとき $Q_n W_n$ も小さくすることが可能となる。故に前記式 I を成立させやすくすることは自明であり、過充電防止機能は得やすくなる。

また、 q_m を小さくするということも前記式 I を成立させ、過充電防止機能を得る重要な要素である。すなわち、0.1 ~ 1.5 mAh / cm² の範囲が好適であり、さらに 0.1 ~ 1.0 mAh / cm² の範囲が好適である。0.1 mAh / cm² より小さくなると充電不良を起こしやすく、好ましくない。 q_m はセパレータのモ

ロホロジーに依存しており、目付けや膜厚だけでなく、セパレータ製造条件や不織布の繊維径等で制御可能である。特に、ガーレ値（J I S P 8 1 1 7）がよく相関しており、この観点から60秒／100cc以下が好適で、30秒／100cc以下が特に好適である。

本発明の第1の形態に係るこの非水系二次電池では、初回充電時における充電不良回避やサイクル特性の観点から、前記式Iを満足する範疇で、 $Q_{pr}W_p / Q_nW_n = 0.7 \sim 1.05$ の範囲とするのが好ましく、さらに好ましくは $Q_{pr}W_p / Q_nW_n = 0.9 \sim 1.0$ の範囲である。

本発明の非水系二次電池に用いる負極及び正極は、一般に活物質とこれを結着し、電解液を保持するバインダーポリマーを含む合剤層及び集電体から構成される。ここで合剤層中には導電助剤を含んでいてもよい。

負極活物質としてはリチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な材料であればよく、炭素系材料、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）、 $SnSiO_3$ 、 SnO_2 といった金属酸化物や Mg_2Si 、 SiF_4 等の Si 、 Sn 、 Mg 、 Cu 、 Pb 、 Cd 等の元素を含む金属化合物、 Li_3N 、 Li_7MnN_4 、 Li_3FeN_2 、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ 等のリチウム窒化物、 $CoSb_3$ 、 Ni_2MnSb 等のアンチモン化合物あるいはポリアセン等の高分子材料が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上を混合して用いられてもよい。ここで、炭素系材料は充放電電位が低く、金属リチウムに近いので、高エネルギー密度化が容易となると共に良好なサイクル特性を得ることができるので好適である。炭素系材料としては、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子を焼結したもの、コークス、ピッチを

焼結したものや人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。炭素系材料の中で黒鉛は電気化学当量が大きく、好ましい。また、難黒鉛化性炭素は良好なサイクル特性を得ることができるので好適である。この際、難黒鉛化性炭素の含有量を負極材料の総重量に対して3～60%とするのが良好である。更に高エネルギー密度化を考えた場合、Siを含む化合物を含有していることが好ましい。この際、Siを含む化合物の負極合剤層中の含有量は該負極材料の総重量に対して1～50%とするのが好適である。

該非水系二次電池において良好なサイクル特性を得るためには、該負極材料の比表面積は $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。また、負極合剤層中の負極材料の充填密度は負極材料の真密度に対して40%以上となるようにすることが好適である。

正極活物質についてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムに代表されるリチウム含有遷移金属酸化物が好適に用いられ、前述したようにニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムを用いた場合及びこれらを混合して用いた場合に特に好適である。上記正極活物質において異種元素置換体も本発明の概念を逸脱しない範囲で含まれる。また、電池の安全性を考えた場合、オリビン構造を有する LiFePO_4 を添加することも好ましく、本発明の概念を逸脱するものではない。

なお、このようなりチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

正極活物質の粉末粒径は、50%累積径が $3 \sim 35 \mu\text{m}$ 、10%累積径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、かつ、90%累積径が $6 \sim 50 \mu\text{m}$ に規定

され、正極活物質の比表面積は $0.1 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ に規定されていることが好ましい。これらの条件を満たすことによって、内部抵抗の増大や電池の熱暴走の危険性を回避できる可能性が高まる。

正極合剤層は、更に、例えば、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 等の炭酸金属塩を含有していてもよい。このような炭酸金属塩を含むようにすれば、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。これは正極において炭酸金属塩が一部分解し、負極に安定な被膜を形成するためであると考えられる。

バインダーポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、 PVdF とヘキサフルオロプロピレン (HFP) やパーフルオロメチルビニルエーテル (PFMV) 及びテトラフルオロエチレンとの共重合体などの PVdF 共重合体樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴムなどのフッ素樹脂、ポリイミド樹脂等を好適に用いることができる。なお、これらは単独で用いられても、2種以上を混合して用いられてもよい。また、負極に関しては、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン等のジエン構造を有するポリマーも接着性の観点から好適に用いられる。ただし、ジエン構造を有するポリマーをバインダーとして用いる場合には増粘剤を併用する方が好ましく、増粘剤としてはカルボキシメチルセルロース誘導体が適当で、具体的にはカルボキシメチルセルロースのアルカリ塩、アンモニウム塩が挙げられる。これらのバインダーポリマーは正負極活物質重量に対して $3 \sim 30$ 重量% の範囲で混合することが好ましい。

導電助剤としてはアセチレンブラック等を好適に用いることができる。また、平均繊維径 $5 \sim 100 \text{ nm}$ 程度の炭素、銅、ニッケル等からなる導電性繊維状材料も良好なサイクル特性を得るという観

点から好適に用いられる。これらの導電助剤の含有量は正負極活物質に対して 0 ～ 45 重量% の範囲が好適である。

集電体として、正極には耐酸化性に優れた材料が用いられ、負極には耐還元性に優れた材料が用いられる。具体的には、正極集電体としてアルミニウム、ステンレススチールなどを挙げることができる、負極集電体としては銅、ニッケル、ステンレススチールを挙げることができる。また、形状については箔状、メッシュ状のものを用いることができる。特に、正極集電体としてはアルミニウム箔、負極集電体としては銅箔が好適に用いられる。

上記のような電極の製造法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。

本発明の非水系二次電池には、一般的なりチウムイオン二次電池に用いる非水系溶媒にリチウム塩を溶解したものが用いられる。

具体的な非水系溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート、1，2-ジメトキシエタン（DME）、1，2-ジエトキシエタン（DEE）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、γ-バレロラクトン（γ-VL）、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジン、N-メチルオキサゾリジノン、N，N-ジメチルイミダゾリジン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、ホスファゼン系化合物等を挙げることができる。また、これらの化合物の水素基の一部をフッ素で置換したものを用いることもできる。

前記非水系溶媒は、単独で用いられても、2種以上を混合して用いられてもよい。これらの非水溶媒は25℃における固有粘度が10.0 mPa・s以下であるのが好ましい。

特に、PC、EC、γ-BL、DMC、DEC、MECおよびDMEから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒が好適に用いられる。さらに、EC及びPCのうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。これによりサイクル特性を向上させることができる。特に、ECとPCとを混合して用いるようにすれば、よりサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

ただし、負極に黒鉛を用いる場合には、非水系溶媒におけるPCの濃度を30重量%未満とすることが好ましい。PCは黒鉛に対して比較的高い反応性を有しているので、PCの濃度が高すぎると特性が劣化してしまうおそれがある。非水系溶媒にECとPCとを含む場合には、非水系溶媒におけるPCに対するECの混合重量比（EC/PC）を0.5以上とすることが好ましい。

非水系溶媒は、また、DEC、DMC、EMCあるいはメチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステルを少なくとも1種含んでいることが好ましく、サイクル特性をより向上させることができる。

非水系溶媒は、更に、2,4-ジフルオロアニソール（DFA）及びビニレンカーボネート（VC）のうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。DFAは放電容量を改善することができ、VCはサイクル特性をより向上させることができる。特に、これらを混合して用いれば、放電容量及びサイクル特性を共に向上させることができるのでより好ましい。

非水系溶媒におけるDFAの濃度は、例えば、15重量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎると放電容量の改善が不十分と

なるおそれがある。非水系溶媒におけるV Cの濃度は、例えば、15重量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎるとサイクル特性の向上が不十分となるおそれがある。

また、電解液に、ジメチルジカーボネートに代表されるピロカーボネート化合物、ジスルフィド化合物、エチレンサルファイトなどのサルファイト構造を有する化合物、1-ベンゾチオフェンなどのC S C構造を有する化合物、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンに代表されるN C O N構造を有する化合物、3-メチルー2-オキサゾリジノンなどのO C O N構造を有する化合物、γ-B LなどのO C O O構造を有する化合物、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート等を添加することによりサイクル特性や保存特性が改善され、これらを添加することは電池の信頼性という観点から好ましい。また、上記の化合物は単独で、または2種以上の組み合わせで用いられてもよい。

リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 $\text{Li}[(\text{OCO})_2]_2$ 、 LiCl あるいは LiBr が適当であり、これらのうちのいずれか1種を、又は2種以上を混合して用いる。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性が得られるとともに、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。なお、リチウム塩の非水系溶媒に対する濃度は特に限定されないが、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mol/dm}^3$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/dm}^3$ の範囲内である。このような濃度範囲において電解液のイオン伝導度を高くすることができる。

本発明の非水系二次電池の形状は、一般的に用いられている円筒

型、角型、ボタン型、フィルム外装型等のいずれの形状であってもよい。円筒型や角型といった金属缶外装の場合はステンレス、アルミ等の金属缶が用いられる。また、フィルム外装の場合はアルミラミネートフィルムが用いられる。本発明の場合、セパレータは電解液保持性や電極との接着性が良好なことからフィルム外装は特に好適である。

この電池の充電方法は一般的な定電流、定電圧充電にて行うことが可能である。ただし、初回充電時には異常な電流集中を招き、前述した式 I を満たしていても充電不良現象が発現することがある（初回充電時に起こる充電不良現象を以下初回充電不良現象という）。これを回避するためには低レートにて初回充電を行うという手法が挙げられる。また、より高レートにて初回充電を行う場合は、適当な充電率まで充電し、エージングを施す操作が充電不良回避のためには効果的である。さらに、このエージングの際にガス抜きを施すことがより好ましい。

非水系二次電池 2

本発明の非水系二次電池の更なる高容量化を考えた場合、負極活物質へのリチウムのドーピング・脱ドーピングに由来する容量成分に加え、リチウムの析出、溶解に由来する容量成分も含む負極を採用することも可能である。このような本発明の第 2 の形態に係る非水系二次電池に用いるセパレータは、網目状支持体を内包し、電解液に膨潤し、これを保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、該網目状支持体は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付け $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値（JIS P 8117） $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、平均膜厚 \times マクミラン数 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、該セパレータは平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付け $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値（JIS P 8117） $60 \text{ 秒}/100 \text{ c}$

c 超 500 秒 / 100 c c 以下である。

前述したガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) 60 秒 / 100 c c 以下のセパレータは q_m が小さく、この電池の場合には $Q_n W_n$ も小さいので、前述した式 I の $Q_p r W_p < q_m + Q_n W_n$ を満たすことが困難となる。そのため充電不良現象を容易に引き起こす。故に、このような電池においては、比較的 q_m が大きい方が好ましく、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) 60 秒 / 100 c c 超 500 秒 / 100 c c 以下のセパレータを用いた方が好ましい。さらに好ましくは 60 秒 / 100 c c 超 200 秒 / 100 c c 以下であり、特に 60 秒 / 100 c c 超 150 秒 / 100 c c 以下、とりわけ 80 秒 / 100 c c 超 150 秒 / 100 c c 以下であるのが好ましい。そのときの具体的な q_m の値は、 $1.0 \sim 5.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲が好適で、さらに $1.5 \sim 3.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲が好適である。

上記のようなセパレータのガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) のコントロールは網目状支持体もしくは有機高分子からなる層のモロロジーコントロールによってなされる。特に、有機高分子からなる層のモロロジーコントロールが重要であり、これは前述したセパレータの製造法である湿式製膜法において製膜条件の変更によって容易に制御可能である。

この非水系二次電池に用いるセパレータの他の構成は基本的に前述した第 1 の形態に係る非水系二次電池に用いるセパレータと同等である。

この非水系二次電池と前述の第 1 の形態に係る非水系二次電池は、前記の式 I を満たすという本質的な思想は同じであるが、異なる点は前述したようなセパレータの違いである。このようなセパレータを用いることにより以下の 2 つのメリットが得られる。

第1の形態に係る非水系二次電池では初回充電時において、比較的充電不良現象を起こしやすく、初回充電が難しい。しかし、第2の形態に係るこの非水系二次電池の場合には、初回充電が容易に行えるというメリットがある。

この非水系二次電池においてより、高容量化の設計を可能にし、負極活物質へのリチウムのドーピング・脱ドーピングに由来する容量成分に加え、リチウムの析出、溶解に由来する容量成分をも含む負極を採用することも可能である。すなわち、正極中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量 Q_{prWp} が、負極における負極活物質中にドーピング可能な電気量換算したリチウム量 Q_{nWn} に比べて大きくなる。この形態の非水系二次電池では、 $Q_{prWp} / Q_{nWn} = 1.05 \sim 4.0$ の範囲がサイクル特性の観点から好適である。これが4.0を超えるとサイクル劣化が顕著となる。

この第2の形態の非水系二次電池において、前記の高容量設計（具体的には $Q_{prWp} / Q_{nWn} = 1.05 \sim 4.0$ ）とした場合は、完全充電状態の負極を観察すると、リチウム金属がメッキされて銀色に変色している。また、 7Li 多核種磁気共鳴分光法にて完全充電状態の負極を測定すると、リチウム金属に帰属されるピークとリチウムイオンに帰属されるピークの両方が観察される。さらに、示差走査熱量測定（DSC）を行うとリチウム金属の融解に起因する吸熱ピークが得られ、ラマン散乱スペクトルの測定では、 $1800 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に散乱ピークが観察される。

その他のこの非水系二次電池の構成は前述した第1の形態に係る非水系二次電池と同等である。

この非水系二次電池においても、充電方法として、一般的な定電流、定電圧充電を好適に用いることができる。特に、高容量設計（

具体的には $Q_{pr}W_p / Q_{nw} = 1.05 \sim 4.0$) とした場合では、充電電流としては、サイクル劣化を考えると、 $1.5C$ 以下が好適である。また、電池製造時の初回充電においては $0.8C$ 以下で充電することが好適であり、この条件を採用することでその後のサイクル劣化が抑制される。さらに、この非水系二次電池において高容量化の設計（具体的には $Q_{pr}W_p / Q_{nw} = 1.05 \sim 4.0$) とした場合は、式 I を満たしていても初回充電時には異常な電流集中により充電不良現象を招きやすいが、この初回充電条件を採用することで初回充電時における充電不良現象を回避できる。初回充電不良現象を回避するためには、適当な充電率まで充電してエージングを施すという操作も好ましく、その際に初回充電時に発生するガスを抜く操作を実施するとさらに好ましい。また、 $1ms$ （ミリ秒）以上のオフ・デューティ期間を有する間欠電圧を印加して充電する方法も好適であり、良好なサイクル特性を得ることが可能である。ここで、この操作は初回充電またはその後の充電にも好適に用いることが可能である。

以下、実施例により本発明をさらに説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実験例 1

以下の実験例 1 は式 I について詳細な検討をする目的で実施している。

セパレータ

マクミラン数の測定法

$20mm\phi$ の SUS 電極間に電解液を含浸させた不織布を挟み、 $10kHz$ における交流インピーダンスを測定し、イオン伝導度を算出した。この値で、別途伝導度計にて測定された電解液のみのイオン伝導度を割ることでマクミラン数を求めた。ここで、測定温度

は 25°C とし、電解液は $1\text{ mol/dm}^3 \text{ LiBF}_4 \text{ EC/PC}$ ($1/1$ 重量比) とした。

q m の測定法

以下の電極の作製で記述する方法にて、集電体はアルミ箔とし LiCoO_2 : PVdF : アセチレンブラック = $89.5 : 6 : 4.5$ (重量比) の組成で目付け 23 mg/cm^2 (電極層)、密度 2.8 g/m^3 (電極層) である正極を作製した。この正極 ($\phi 14\text{ mm}$)、銅箔 ($\phi 15\text{ mm}$)、セパレータ ($\phi 16\text{ mm}$) を用いて、正極/セパレータ/銅箔となるようなコイン型セル (CR2032) を作製した (実効電極面積: 1.54 cm^2)。ここで、電解液には $1\text{ mol/dm}^3 \text{ LiPF}_6 \text{ EC/EMC}$ ($3/7$ 重量比) を用いた。このセルに対して、銅箔上に金属リチウムが電析するように電流密度 3 mA/cm^2 にて通電した。このときの電圧降下、電圧振動または電圧上昇の停止が開始される電気量を測定し、これを電極面積で割ることで q m を求めた。

セパレータの作製

セパレータ A

主繊維として繊維度 0.11 dtex の PET 短繊維 (帝人株式会社製) を用いた。バインダー繊維には繊維度 1.21 dtex の PET 短繊維 (帝人株式会社製) を用いた。これらの主繊維とバインダー繊維を $6 : 4$ の割合で混合し、湿式抄造法にて平均膜厚 $17\text{ }\mu\text{m}$ 、目付 14 g/m^2 の不織布を得た。この不織布のマクミラン数は 4.2 であり、マクミラン数 \times 平均膜厚は 71.4 であった。また、ガーレ値 (JIS P8117) は 0.1 秒/100cc 以下であった。

フッ化ビニリデン : ヘキサフルオロプロピレン : クロロトリフルオロエチレン = $92.2 : 4.4 : 3.4$ (重量比)、重量平均分

子量 $M_w = 41$ 万であるP V d F共重合体を、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）と平均分子量400のポリプロピレングリコール（PPG-400）の6/4（重量比）混合溶媒に60℃で共重合体濃度12重量%になるように溶解し、製膜用ドープを調製した。得られたドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度40重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って、不織布補強型セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は $29\mu\text{m}$ 、目付は $21\text{g}/\text{m}^2$ であった。このセパレータのガーレ値（JIS P 8117）は29秒/100ccであった。また、 q_m は $1.15\text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

セパレータB

主繊維として繊維度0.11dtexのPET短繊維（帝人株式会社製）を用いた。バインダー繊維としては繊維度0.77dtexで芯部分がPP、鞘部分がPEからなる芯鞘型短繊維（大和紡株式会社製）を用いた。これらの主繊維とバインダー繊維を1：1の割合で混合し、湿式抄造法にて平均膜厚 $20\mu\text{m}$ 、目付 $12\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を得た。この不織布のマクミラン数は9.6であり、マクミラン数×平均膜厚は192であった。また、ガーレ値（JIS P 8117）は0.1秒/100cc以下であった。

フッ化ビニリデン：ヘキサフルオロプロピレン：クロロトリフルオロエチレン=92.2：4.5：3.5（重量比）、重量平均分子量 $M_w = 41$ 万であるP V d F共重合体を、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）とトリプロピレングリコール（TPG）の7/3（重量比）混合溶媒に25℃で共重合体濃度12重量%になるように溶解し、製膜用ドープを調製した。得られたドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度50重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って、不織布補強型セパレータを得た

。このセパレータの平均膜厚は $25 \mu\text{m}$ 、目付は 18 g/m^2 であった。このセパレータのガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) は 21 秒/100 cc であった。また、 q_m は 0.40 mAh/cm^2 であった。

セパレータ C

主繊維として繊維度 0.33 d t e x の P E T 短繊維 (帝人株式会社製) を用いた。バインダー繊維としては繊維度 0.22 d t e x の P E T 短繊維 (帝人株式会社製) を用いた。これらの主繊維とバインダー繊維を 5 : 5 の割合で混合し、湿式抄造法にて平均膜厚 $18 \mu\text{m}$ 、目付 12 g/m^2 の不織布を得た。この不織布のマクミラン数は 6.3 であり、マクミラン数 \times 平均膜厚は 113.4 であった。また、ガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) は 0.1 秒/100 cc 以下であった。

フッ化ビニリデン : ヘキサフルオロプロピレン : クロロトリフルオロエチレン = 92.2 : 4.4 : 3.4 (重量比)、重量平均分子量 $M_w = 41$ 万である P V d F 共重合体を、N, N-ジメチルアセトアミド (D M A c) とトリプロピレングリコール (T P G) の 7 / 3 (重量比) 混合溶媒に 30°C で共重合体濃度 12 重量%になるように溶解し、製膜用ドープを調製した。得られたドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度 50 重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って、不織布補強型セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は $24 \mu\text{m}$ 、目付は 17 g/m^2 であった。このセパレータのガーレ値 (J I S P 8 1 1 7) は 12 秒/100 cc であった。また、 q_m は 0.79 mAh/cm^2 であった。

セパレータ D

主繊維として繊維度 0.33 d t e x の P E T 短繊維 (帝人株式会

社製)を用いた。バインダー繊維としては繊維度0.22 d t e xのPET短繊維(帝人株式会社製)を用いた。これらの主繊維とバインダー繊維を5:5の割合で混合し、湿式抄造法にて平均膜厚18 μ m、目付12 g/m²の不織布を得た。この不織布のマクミラン数は6.3であり、マクミラン数×平均膜厚は113.4であった。また、ガーレ値(J I S P 8 1 1 7)は0.1秒/100 c c以下であった。

フッ化ビニリデン:ヘキサフルオロプロピレン:クロロトリフルオロエチレン=92.2:4.4:3.4(重量比)、重量平均分子量Mw=41万であるPVdF共重合体を、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)とトリプロピレングリコール(TPG)の7/3(重量比)混合溶媒に90℃で共重合体濃度18重量%になるように溶解し、製膜用ドープを調製した。得られたドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度43重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って、不織布補強型セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は25 μ m、目付は21 g/m²であった。このセパレータのガーレ値(J I S P 8 1 1 7)は128秒/100 c cであった。また、qmは3.50 mA h/cm²であった。

セパレータE

基材として目付17 g/m²、平均膜厚18 μ m、糸密度95/95(縦/横)本/25 mmの開繊処理を施したガラスクロス(ユニチカグラスファイバー製:品番E02E F 105B S T)を用いた。このガラスクロスのマクミラン数は7.4であり、マクミラン数×平均膜厚は133であった。また、ガーレ値(J I S P 8 1 1 7)は0.01秒/100 c cであった。

フッ化ビニリデン:ヘキサフルオロプロピレン:クロロトリフル

オロエチレン＝92.2：4.4：3.4（重量比）、重量平均分子量 M_w ＝41万であるPVdF共重合体を、N，N－ジメチルアセトアミド（DMAc）とトリプロピレングリコール（TPG）の7／3（重量比）混合溶媒に90℃で共重合体濃度18重量%になるように溶解し、製膜用ドープを調製した。得られたドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度43重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って、ガラスクロス補強型セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は24 μm 、目付は24 g/m^2 であった。このセパレータのガーレ値（JIS P8117）は125秒／100ccであった。また、 q_m は2.97 mAh/cm^2 であった。

セパレータF

セパレータEと同様の作製方法にて、平均膜厚22 μm 、目付21 g/m^2 のセパレータを作製した。このセパレータのガーレ値（JIS P8117）は104秒／100ccであった。また、 q_m は2.03 mAh/cm^2 であった。

セパレータG

セパレータAと同様の不織布を基材として用いた。PVdFをN，N－ジメチルアセトアミド（DMAc）に10重量%溶解して製膜用ドープを調製した。得られたドープを不織布基材に含浸塗布後、溶媒を乾燥させて、不織布補強型セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は25 μm 、目付は30 g/m^2 であった。このセパレータはガーレ値が測定不能なほど透過性がなかった。また、 q_m も測定不能であった。

上記で得られたセパレータA～Gの特性及び用いた基材の特性を表1にまとめて示す。

表 1

	不織布				セパレータ			
	平均膜厚 μm	目付け g/m^2	ガーレ値 秒/100cc	マクミラン数	平均膜厚 μm	目付け g/m^2	ガーレ値 秒/100cc	q m mAh/cm^2
セパレータA	17	14	<0.1	4.2	29	21	29	1.15
セパレータB	20	12	<0.1	9.6	25	18	21	0.40
セパレータC	18	12	<0.1	6.3	24	17	12	0.79
セパレータD	18	12	<0.1	6.3	25	21	128	3.50
セパレータE	17	18	<0.1	7.4	24	24	125	2.97
セパレータF	17	18	<0.1	7.4	22	21	104	2.03
セパレータG	17	14	<0.1	4.2	25	30	測定不能	測定不能

電極

正極

正極活物質粉末 89.5 重量部とアセチレンブラック 4.5 重量部、P V d F の乾燥重量が 6 重量部となるように、6 重量%の P V d F の N-メチルピロリドン (NMP) 溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスし、正極を作製した。

ここで、正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 及び LiNiO_2 と LiMn_2O_4 の混合系を用いた。また、 LiNiO_2 と LiMn_2O_4 の混合系では、混合比 (重量比) $\text{LiNiO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4 = 3/7, 5/5, 7/3$ とした。さらに、それぞれの系で表 2 に示すような活物質重量 W_p となるように正極を作製した。

 Q_p

Q_p は LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の組成から計算して求めた。すなわち、 $Q_p (\text{mAh}/\text{mg}) = 0.278$ (

LiCoO_2)、0.278 (LiNiO_2)、0.148 (LiMn_2O_4) である。また、混合系 ($\text{LiNiO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$) については、その重量比より比例計算し、 Q_p を求めた。

Q_{pr}

上記で作製した正極を用いてリチウム箔を対極としたコイン型セル (CR2032) を作製し、電流密度 0.5 mA/cm^2 で 4.25 V まで定電流、定電圧充電 (電流値 $10 \mu\text{A/cm}^2$ で終止) を実施し、そのときの充電容量 ($Q_{pr}W_p$) を活物質重量 (W_p) で割ることで Q_{pr} を求めることができる。なお、このセルではセパレータにポリオレフィン微多孔膜 (セルガード #2400: セルガード社製) を用い、電解液には $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiPF}_6 \text{ EC/EMC}$ (3/7 重量比) を用いた。

表 2 に上記の方法で得た Q_pW_p 、 $Q_{pr}W_p$ を示す。

表 2

	活物質	W_p mg/cm^2	Q_pW_p mAh/cm^2	$Q_{pr}W_p$ mAh/cm^2
Co-1	LiCoO_2	1.9	0.53	0.29
Co-2		9.1	2.53	1.41
Co-3		20.5	5.70	3.18
Ni-1	LiNiO_2	4.4	1.23	0.88
Ni-2		7.1	1.96	1.41
Ni-3		15.9	4.42	3.18
Mn-1	LiMn_2O_4	7.4	1.09	0.88
Mn-2		34.2	5.06	4.10
Mn-3		45.4	6.72	5.45
Ni/Mn-1	$\text{LiNiO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4 = 3/7$	22.0	4.11	3.17
Ni/Mn-2	$\text{LiNiO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4 = 5/5$	22.0	4.69	3.52
Ni/Mn-3	$\text{LiNiO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4 = 7/3$	22.0	5.26	3.87

負極

負極活物質としてメゾフェーズカーボンマイクロビーズ（MCM B：大阪瓦斯化学製）粉末 87 重量部とアセチレンブラック 3 重量部、P V d F の乾燥重量が 10 重量部となるように、6 重量%の P V d F の NMP 溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $18\ \mu\text{m}$ の銅箔上に塗布乾燥後プレスし、負極を作製した。

表 3 に示すような活物質重量 W_n となる負極を作製した。

Q_n

上記で作製した負極を用いてリチウム箔を対極としたコイン型セル（CR 2032）を作製し、電流密度 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で 0 V まで定電流充電を実施し、そのときの充電容量（ $Q_n W_n$ ）を活物質重量（ W_n ）で割ることで Q_n を求めることができる。なお、このセルではセパレータにポリオレフィン微多孔膜（セルガード # 2400：セルガード社製）を用い、電解液には $1\ \text{mol}/\text{dm}^3\ \text{LiPF}_6$ 、EC/EMC（3/7 重量比）を用いた。

表 3 にはまた上記の方法で得た $Q_n W_n$ を示す。

表 3

	W_n mg/cm^2	$Q_n W_n$ mAh/cm^2
N-1	0.9	0.30
N-2	2.7	0.90
N-3	4.6	1.50
N-4	9.7	3.20
N-5	12.4	4.10
N-6	16.7	5.50
N-7	10.9	3.60
N-8	11.8	3.90
N-9	6.5	2.14

コイン型電池での評価

コイン型電池の作製

上記に示したセパレータ、正極、負極を用いて以下のようにコイン型電池（CR2032）を作製した。正極を $\phi 14\text{ mm}$ 、負極を $\phi 15\text{ mm}$ 、セパレータを $\phi 16\text{ mm}$ に打ち抜き、これらを正極／セパレータ／負極と重ねた。電解液でこれを含浸し、電池ケースに封入した。ここで、電解液には $1\text{ mol/dm}^3\text{ LiPF}_6\text{ EC/EMC}$ （3／7重量比）を用いた。

セパレータ、正極、負極の組み合わせを表4に示す。また、前述の測定結果をもとに計算した $Q_{pr}W_p$ 、 $q_m+W_nQ_n$ 、 Q_pW_p 、 $1.3Q_pW_p$ の値をあわせて表4に示す。

評価1

作製したコイン型セルについて、 $Q_{pr}W_p$ 基準で 0.2 C となる電流密度にて 4.2 V まで定電流、定電圧充電し（充電終止条件： $10\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ ）、同じ電流密度で 2.75 V カットオフの定電流放電を実施した。結果を表4に示す。このとき、過充電防止機能早期発現により充電終止条件を満たさなかったセルを充電不良とみなし、 \times とした。また、充電終止条件を満たし、初回充放電効率 85% 以上が得られたセルを初回充電不良なしとみなし、 \bigcirc とした。結果を表4に示す。

評価2

作製したコインセルについて、 $Q_{pr}W_p$ 基準で 1 C となる電流密度にて $Q_{pr}W_p$ に対して 1000% の電気量を充電する過充電を実施した。結果を表4に示す。このとき図1に示すように電圧が 5 V 以下の領域で定常となっているものを \odot とした。また、図2のように電圧の振動が観察され、過充電防止機能が確認できるが、振動が大きく 5 V を超えたり、途中から振動がなくなったりしている

ものを○とした。また、図3のように全く電圧の振動が観察されず、5.5V程度になってしまったものを×とした。結果を表4に示す。

表 4

No.	セパレータ	正極	負極	$Q_{pr}W_p$ mAh/cm ²	$q_m+Q_nW_n$ mAh/cm ²	Q_pW_p mAh/cm ²	$1.3Q_pW_p$ mAh/cm ²	評価1	評価2
1	A	Co-1	N-1	0.29	1.45	0.53	0.69	○	×
2	A	Co-2	N-3	1.41	2.65	2.53	3.23	○	○
3	A	Co-3	N-4	3.18	4.35	5.70	7.41	○	◎
4	B	Co-2	N-3	1.41	1.90	2.53	3.23	○	◎
5	A	Ni-1	N-2	0.88	2.05	1.23	1.60	○	×
6	B	Ni-1	N-2	0.88	1.3	1.23	1.60	○	○
7	B	Ni-2	N-3	1.41	1.9	1.96	2.55	○	◎
8	A	Ni-3	N-4	3.18	4.35	4.42	5.75	○	◎
9	A	Mn-1	N-2	0.88	2.05	1.09	1.42	○	×
10	B	Mn-1	N-2	0.88	1.30	1.09	1.42	○	○
11	A	Mn-2	N-5	4.10	5.25	5.06	6.58	○	○
12	B	Mn-2	N-5	4.10	4.50	5.06	6.58	○	◎
13	A	Mn-3	N-6	5.45	6.65	6.72	8.74	○	◎
14	A	Ni/Mn-1	N-4	3.17	4.35	4.11	5.34	○	○
15	A	Ni/Mn-2	N-7	3.52	4.75	4.69	6.10	○	○
16	A	Ni/Mn-3	N-8	3.87	5.05	5.26	6.84	○	◎
17	B	Ni/Mn-1	N-4	3.17	3.60	4.11	5.34	○	◎
18	B	Mn-2	N-7	4.10	4.00	5.06	6.58	×	—
19	B	Mn-2	N-6	4.10	5.90	5.06	6.58	○	○
20	A	Mn-2	N-6	4.10	6.65	5.06	6.58	○	×
21	C	Co-3	N-3	3.18	2.29	5.70	7.41	×	—
22	D	Co-3	N-3	3.18	5.00	5.70	7.41	○	◎
23	C	Ni-3	N-3	3.18	2.29	4.42	6.63	×	—
24	D	Ni-3	N-3	3.18	5.00	4.42	6.63	○	○
25	F	Ni-3	N-3	3.18	3.53	4.42	6.63	○	◎
26	A	Ni/Mn-2	N-9	3.52	3.29	4.69	6.10	×	—
27	E	Ni/Mn-2	N-9	3.52	5.11	4.69	6.10	○	○
28	F	Ni/Mn-2	N-9	3.52	4.17	4.69	6.10	○	◎
29	B	Co-3	N-4	3.18	3.60	5.70	7.14	○	◎
30	G	Co-3	N-3	3.18	—	5.70	7.41	×	×

表 4 より、 $Q_p r W_p < q_m + Q_n W_n$ の条件を満たすものは充電不良がなく、充電可能であるが、セル 18、21、23、26 のようにこの条件を逸脱すると充電ができないことがわかる。しかし、このような電極構成においてもセル 22、24、25、27、28 のようにセパレータの変更で充電不良の回避が可能となる。また、 $q_m + Q_n W_n < Q_p W_p$ の条件を満たすセルでは好適に過充電防止機能が発現され、 $Q_p W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p$ の条件を満たすものでは過充電防止機能が完全ではないが、電解液の分解を有意に遅れさせるようには機能することがわかる。それに対し、 $q_m + Q_n W_n > 1.3 Q_p W_p$ となると過充電防止機能の効果は有意に確認されなくなることがわかる。

以上の結果より、前述した式 I を満たすようにセルを設計することで、充電不良がなく、過充電防止機能が有するセルが得られることが示された。

また、 $Q_p r W_p \leq Q_n W_n$ の場合、 q_m の小さいセパレータでは正極の選択肢が増え、セル設計を容易にすることは式 I から自明なことではあるが、セパレータ A とセパレータ B の比較からこのことも示されている。

さらに、 $Q_p r W_p \geq Q_n W_n$ の場合、 q_m の大きなセパレータを用いることが好適であることが、セパレータ A～C とセパレータ D～F との比較で示されている。

セパレータ G は、多孔化されていない例であるが、このようなセパレータの場合、セパレータの抵抗が高すぎ、評価 1 の充電において所定の充電終止条件を満たさなかった。また、評価 2 では過充電防止機能の発現は観察されなかった。このことから多孔化構造となっていることが重要であることがわかり、その指標はガーレ値で示される。

産業上の利用可能性

以上詳述してきたように、式 I を満たすように設計をすることで効果的に過充電が防止され、さらに充電不良を起こすことがないため、過充電に対して安全性が高く、実用的な非水系二次電池を提供することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質とする負極を用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする正極を用い、非水系電解液を電解液として用いる非水系二次電池であって、

(1) セパレータが網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、

(2) 該網目状支持体は、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値(JIS P8117) $10 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、ガーレ値(JIS P8117) $60 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ 以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算した値を $Q_p (\text{mAh/mg})$ 、正極活物質中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を $Q_{pr} (\text{mAh/mg})$ 、負極活物質中にドーブ可能なリチウム量を電気量換算した値を $Q_n (\text{mAh/mg})$ 、セパレータの過充電防止機能特性値を $q_m (\text{mAh/cm}^2)$ とし、正極活物質重量を $W_p (\text{mg/cm}^2)$ 、負極活物質重量を $W_n (\text{mg/cm}^2)$ としたときに、下記式 I

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p \quad \text{I}$$

の関係を満たす電池。

2. $Q_{pr} W_p / Q_n W_n = 0.7 \sim 1.05$ である、請求項1に記載の電池。

3. 該正極活物質が LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mはコバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、鉄、チタン、バナジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、Mの原子比組成の $1/3$ 以上はコバルトまたはニッケルである、請求項1に記載の電池。

4. 該正極活物質が LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mはマンガン、マグネシウム、ニッケル、コバルト、クロム、銅、鉄、ホウ素から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、Mの原子比組成の $1/3$ 以上はマンガンである、請求項1に記載の電池。

5. 該正極活物質がニッケル酸リチウム (LiNiO_2) である、請求項1に記載の電池。

6. 該正極活物質がマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) である、請求項1に記載の電池。

7. 該正極活物質がマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) とニッケル酸リチウム (LiNiO_2) からなる、請求項1に記載の電池。

8. 該網目状支持体が不織布である、請求項1に記載の電池。

9. 該不織布を構成する繊維が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド及びポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子重合体からなる、請求項8に記載の電池。

10. 該網目状支持体がクロスである、請求項1に記載の電池。

11. 該網目状支持体がガラスクロスである、請求項10に記載の電池。

12. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.5 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲にある、請求項1～11のいずれかに記載

の電池。

13. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $0.1 \sim 1.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲にある、請求項12に記載の電池。

14. リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を負極活物質として負極に用い、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として正極に用い、非水系電解液を電解液として用いる非水系二次電池であって、

(1) セパレータが網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、

(2) 該網目状支持体は、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g} / \text{m}^2$ 、ガーレ値 (JIS P8117) $10 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、

(3) 該セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g} / \text{m}^2$ 、ガーレ値 (JIS P8117) $60 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 超 $500 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 以下であり、かつ

(4) 正極活物質中に含まれる総リチウム量を電気量換算した値を $Q_p (\text{mA h} / \text{mg})$ 、正極活物質中に含まれるリチウムのうち充放電反応に利用する電気量換算したリチウム量を $Q_{pr} (\text{mA h} / \text{mg})$ 、負極活物質中にドーブ可能なリチウム量を電気量換算した値を $Q_n (\text{mA h} / \text{mg})$ 、セパレータの過充電防止機能特性値を $q_m (\text{mA h} / \text{cm}^2)$ とし、正極活物質重量を $W_p (\text{mg} / \text{cm}^2)$ 、負極活物質重量を $W_n (\text{mg} / \text{cm}^2)$ としたときに、下記式 I

$$Q_{pr} W_p < q_m + Q_n W_n < 1.3 Q_p W_p \quad \text{I}$$

の関係を満たす電池。

15. $Q_{pr} W_p / Q_n W_n = 1.05 \sim 4.0$ である、請求項

14に記載の電池。

16. 該正極活物質が LiMO_2 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mはコバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、鉄、チタン、バナジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、Mの原子比組成の $1/3$ 以上はコバルトまたはニッケルである、請求項14に記載の電池。

17. 該正極活物質が LiM_2O_4 で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、Mはマンガン、マグネシウム、ニッケル、コバルト、クロム、銅、鉄、ホウ素から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、Mの原子比組成の $1/3$ 以上はマンガンである、請求項14に記載の電池。

18. 該正極活物質がニッケル酸リチウム(LiNiO_2)である、請求項14に記載の電池。

19. 該正極活物質がマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)である、請求項14に記載の電池。

20. 該正極活物質がマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)とニッケル酸リチウム(LiNiO_2)からなる、請求項14に記載の電池。

21. 該網目状支持体が不織布である、請求項14に記載の電池。

22. 該不織布を構成する繊維が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド及びポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子重合体からなる、請求項21に記載の電池。

23. 該網目状支持体がクロスである、請求項14に記載の電池。

24. 該網目状支持体がガラスクロスである、請求項23に記載

の電池。

25. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $1.0 \sim 5.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲にある、請求項 14 ～ 24 のいずれかに記載の電池。

26. 該セパレータの過充電防止機能特性値 q_m が $1.5 \sim 3.0 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ の範囲にある、請求項 25 に記載の電池。

27. 網目状支持体を内包しており、電解液に膨潤し、該電解液を保持する有機高分子からなる多孔膜からなり、該網目状支持体は平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g} / \text{m}^2$ 、ガーレ値 (JIS P 8117) $10 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、該多孔膜は平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g} / \text{m}^2$ 、ガーレ値 (JIS P 8117) $60 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 超 $500 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 以下である電池用セパレータ。

28. 該網目状支持体の不織布である、請求項 27 に記載のセパレータ。

29. 該不織布を構成する繊維が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド及びポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の高分子重合体からなる、請求項 28 に記載のセパレータ。

30. 該網目状支持体がクロスである、請求項 27 に記載のセパレータ。

31. 該網目状支持体がガラスクロスである、請求項 30 に記載のセパレータ。

32. 該有機高分子が、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF 共重合体または PVdF を主成分としたものである、請求項 27 に記載のセパレータ。

Fig.1

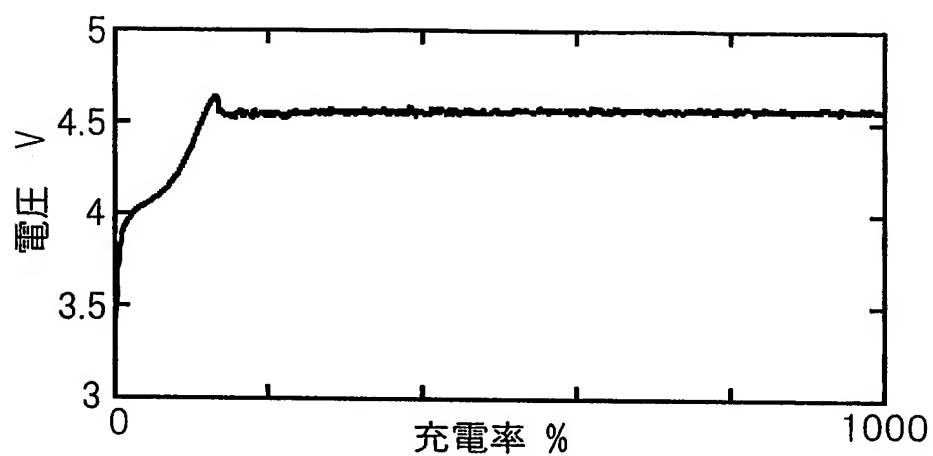


Fig.2

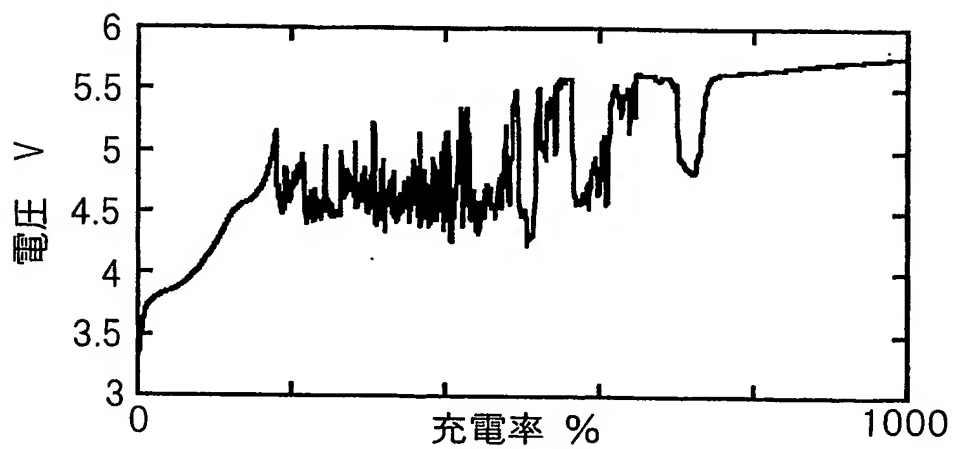
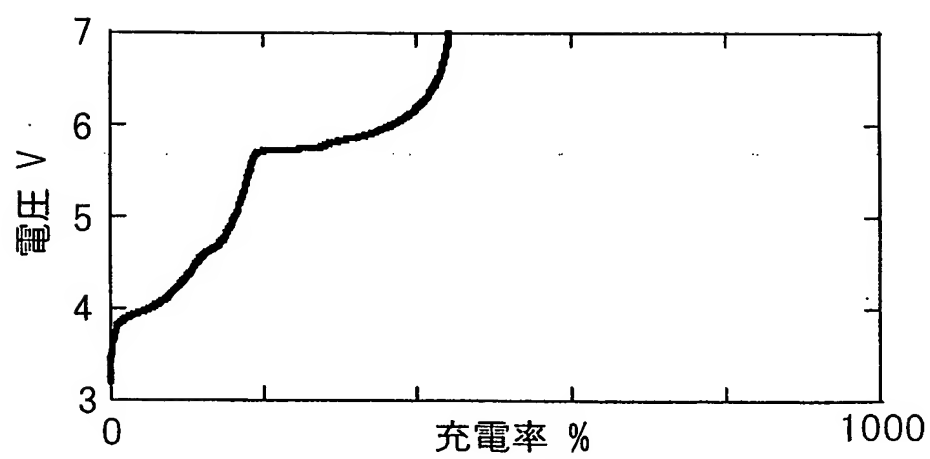


Fig.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/67536 A1 (Teijin Ltd.), 30 September, 2001 (30.09.01), Claims 1 to 30; examples & EP 1191622 A1 & US 2003/3363 A1	1-32 1-26
X Y	JP 2001-332307 A (Teijin Ltd.), 30 November, 2001 (30.11.01), Claims 1 to 18; examples (Family: none)	27-32 1-26
X Y	JP 2001-222988 A (Teijin Ltd.), 17 August, 2001 (17.08.01), Claims 1 to 5; Par. No. [0016]; examples (Family: none)	27-32 1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 November, 2003 (25.11.03)	Date of mailing of the international search report 09 December, 2003 (09.12.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-266942 A (Teijin Ltd.),	27-32
Y	28 September, 2001 (28.09.01), Claims 1 to 21; examples (Family: none)	1-26
P,X	JP 2003-7279 A (Teijin Ltd.), 10 January, 2003 (10.01.03), Claims 1 to 7; examples (Family: none)	27-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 2/16, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 2/16, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/67536 A1, (帝人株式会社), 2001. 09. 30	1-32
Y	請求項1-30、実施例 & EP 1191622 A1 & US 2003/3363 A1	1-26
X	JP 2001-332307 A, (帝人株式会社), 2001. 11. 30	27-32
Y	請求項1-18、実施例 (ファミリーなし)	1-26
X	JP 2001-222988 A, (帝人株式会社), 2001. 08. 17	27-32
Y	請求項1-5、段落0016、実施例 (ファミリーなし)	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X 9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-266942 A, (帝人株式会社), 2001. 09. 28 請求項1-21、実施例 (ファミリーなし)	27-32 1-26
P, X	JP 2003-7279 A, (帝人株式会社), 2003. 01. 10 請求項1-7、実施例 (ファミリーなし)	27-32